

**REFRIGERATOR OIL COMPOSITION**

Patent number: JP10265790  
Publication date: 1998-10-06  
Inventor: KANEKO MASATO; TAZAKI TOSHINORI; SAKAGAMI SHUICHI  
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD  
Classification:  
- international: C10M129/16  
- european:  
Application number: JP19970072909 19970326  
Priority number(s):

Also published as:

JP10265790 (A)

**Abstract of JP10265790**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition excellent in lubricating activity, improving lubricating property especially between an aluminum material and a steel, suppressing abrasion, hardly clogging a capillary tube and useful as a cooling medium for an air conditioner, etc., by compounding a base oil consisting of a synthetic oil with a specific component.

**SOLUTION:** (A) A base oil (an oxygen-containing organic compound, a hydrocarbon-based synthetic oil, etc.) consisting of a synthetic oil is compounded with (B) an ether compound of a 3- to 6-valent aliphatic polyalcohol and/or an ether compound of two molecule- or three molecule-condensation product of a 3- to 6-valent aliphatic polyalcohol. The kinetic viscosity of the component B is 5-200 mm<sup>2</sup>/s at 40 deg.C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265790

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 10 M 129/16  
// C 10 N 20:02  
30:06  
40:30

識別記号

F I  
C 10 M 129/16

(21) 出願番号 特願平9-72909

(22) 出願日 平成9年(1997)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全20頁)

(71) 出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
(72) 発明者 金子 正人  
千葉県市原市姉崎海岸24番地4  
(72) 発明者 田崎 稔典  
千葉県市原市姉崎海岸24番地4  
(72) 発明者 坂上 衆一  
千葉県市原市姉崎海岸24番地4  
(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鋼材との間の潤滑性を向上させ、摩耗を抑えることができ、かつキャビラリ管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供する。

【解決手段】 合成油からなる基油に、(A) 3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、及び(B) 3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物から選ばれ、かつ40°Cにおける動粘度が5~200 mm<sup>2</sup>/sである少なくとも一種を配合してなる冷凍機油組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成油からなる基油に、(A) 3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、及び(B) 3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物から選ばれ、かつ40°Cにおける動粘度が5~200mm<sup>2</sup>/sである少なくとも一種を配合してなる冷凍機油組成物。

【請求項2】 (A)成分の多価アルコールが、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールである請求項1記載の冷凍機油組成物。

【請求項3】 (B)成分の多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物が、ジグリセリン、ジベンタエリスリトール、トリグリセリン、トリベンタエリスリトールである請求項1記載の冷凍機油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機油組成物に関し、さらに詳しくは、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好みしくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム鋼材との間の潤滑性を向上させ、摩耗を抑えることができ、かつキャビラリ管が閉塞しにくい冷凍機油組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。従来、圧縮型冷凍機、特に空調器の冷媒としては、クロロジフルオロメタン（以下、R22と称する。）やクロロジフルオロメタンとクロロベンタフルオロエタンの重量比48.8:51.2の混合物（以下、R502と称する。）が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、R22やR502は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1,1,1,2-テトラフルオロエタン；ジフルオロメタン；ベンタフルオロエタン；1,1,1-トリフルオロエタン（以下、それぞれR134a、R32、R125、R143aと称する。）に代表されるハイドロフルオロカーボンが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン、特にR134a、R32、R125、R143aはオゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。しかしながら、前記ハイド

ロフルオロカーボンを単独で使用する場合には問題があり、例えば「エネルギー・資源」第16巻、第5号、第474ページには、(1) R22の代替としてR134aを空調機器に適応する場合、運転圧力が低く、R22に比べて能力が約40%、効率は約5%低下する。

(2) R32はR22に比べて効率は良いが、運転圧力が高く、微燃性である、(3) R125は不燃性であるが、臨界圧力が低く効率が低くなるなどが報告されている。また、R143aはR32と同様に可燃性の問題がある。

【0003】圧縮型冷凍機用冷媒としては、現状の冷凍装置の変更なしに使用できることが望ましいが、上記問題により、実際は前記のハイドロフルオロカーボンを混合した冷媒を使用すべきである。すなわち、現行のR22、R502冷媒を代替するためには、効率の面から、可燃性であるR32、R143aを使用し、冷媒全体として不燃性をもたせるため、R125、R134aを前者に混合することが望ましい。The International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1992年4月、166頁）には、R32/R134a混合物の場合、R32の含有量が56重量%以上では可燃性であることが示されている。冷媒組成により一概に規定はできないが、不燃性の面から、R125やR134aなどの不燃性ハイドロフルオロカーボンを45重量%以上含む冷媒が好ましいといえる。

【0004】一方、冷媒は、冷凍システム内において様々な条件下で使用されるため、混合するハイドロフルオロカーボンの組成が、冷凍システム内各所において大きく異なることは好ましくない。冷凍システム内では、冷媒は気体、液体の両方の状態をとるため、混合するハイドロフルオロカーボン同士の沸点が大きく異なる場合には、混合冷媒の組成は、上記理由により冷凍システム内各所において、大きく異なる可能性がある。

【0005】R32、R143a、R125及びR134aの沸点は、それぞれ-51.7°C、-47.4°C、-48.5°C及び-26.3°Cであり、ハイドロフルオロカーボン混合冷媒系にR134aを使用する場合には、この点で注意が必要である。したがって、R125使用混合冷媒においては、その含有量は20~80重量%、特に40~70重量%であることが好ましい。含有量が20重量%未満では不燃性をもたせるために、さらにR134aなどの沸点の大きく異なる冷媒を多量に必要とし、上記理由から好ましくない。また、R125の含有量が80重量%を超えると効率が低下するため好ましくない。

【0006】これらの点から、これまでのR22冷媒に対する代替としては、R32とR125とR134aとの重量比23:25:52の混合物（以下、R407Cと称する。）、重量比25:15:60の混合物、R32とR125との重量比50:50の混合物（以下、R

410Aと称する。), R32とR125との重量比4  
5:55の混合物(以下、R410Bと称する。)が好  
ましく、一方、R502冷媒に対する代替としては、R  
125とR143aとR134aとの重量比44:5  
2:4の混合物(以下、R404Aと称する。)やR1  
25とR143aとの重量比50:50の混合物(以  
下、R507と称する。)が好ましい。

【0007】このハイドロフルオロカーボン系冷媒は、  
従来の冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機  
油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレン  
グリコール、ポリエステル、ポリオールエステル、ポリ  
カーボネート、ポリビニルエーテルなどを基油とし、こ  
れに酸化防止剤、極圧剤、消泡剤、加水分解抑制剤など  
の各種添加剤を配合したものが有用であることが知られ  
ている。

【0008】しかしながら、これらの冷凍機油は、上記  
の冷媒雰囲気下では潤滑性能に劣り、特にカーエアコン、電気冷蔵庫、ルームエアコンなどの冷凍機のアルミ  
ニウム材と鋼材との間の摩耗を増大させ、実用上大きな  
問題となっている。このアルミニウム材と鋼材との摩擦  
部分は、レシプロタイプの圧縮機(特に斜板式)では、  
ピストンとピストンシャー、斜板とシャー部分など、ロ  
ータリータイプの圧縮機では、ペーンとハウジング部分  
など、スクロールタイプの圧縮機では、オルダムリング  
と旋回スクロール受部などに使用されており、潤滑上重  
要な要素である。

【0009】また、冷凍機には、冷凍サイクル内にキャ  
ビラリ管と呼ばれる膨張弁が備わっている。そのキャビ  
ラリ管は直徑が0.7mm程度の細管であるため閉塞し  
やすい。キャビラリ管の閉塞現象は冷凍サイクルの寿命  
を決定する最大の要因となる。したがって、冷媒のクロ  
ロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロ  
カーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、  
特にアルミニウム鋼材との間の潤滑性を向上させ、  
摩耗を抑えることができ、かつキャビラリ管が閉塞しにく  
い冷凍機油が望まれていた。

## 【0.1.0】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点か  
らなされたもので、冷媒として、ハイドロフルオロカー  
ボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素  
系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題  
となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、  
優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム鋼材との間の潤滑性を向上させ、摩耗を抑えることができ、かつキャビラリ管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0.1.1】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を  
重ねた結果、合成油からなる基油に、特定の脂肪族多価

アルコールのエーテル化物、又は該多価アルコールの二  
分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物を配合  
することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しう  
ることを見出し本発明を完成したものである。

【0012】すなわち、本発明は、合成油からなる基油  
に、(A) 3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル  
化物、及び(B) 3~6価の脂肪族多価アルコールの二  
分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物から選  
ばれ、かつ40°Cにおける動粘度が5~200mm<sup>2</sup>/  
sである少なくとも一種を配合してなる冷凍機油組成物  
を提供するものである。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態につ  
いて説明する。先ず、本発明の冷凍機油組成物において  
は、基油として合成油が用いられる。この合成油につ  
いては、一般に冷凍機油の基油として用いられているもの  
であればよく、特に制限はないが、40°Cにおける動粘  
度が2~500mm<sup>2</sup>/s、特に5~200mm<sup>2</sup>/s、とりわけ10~100mm<sup>2</sup>/sの範囲にあるもの  
が好適である。また、この基油の低温流動性の指標である  
流動点については特に制限はないが、-10°C以下である  
のが望ましい。

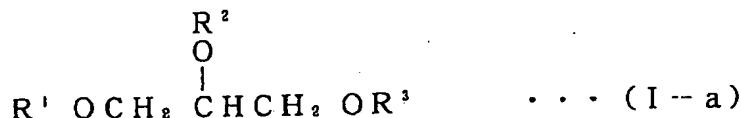
【0014】このような合成油は各種のものがあり、用  
途などに応じて適宜選定すればよく、含酸素有機化合物  
及び炭化水素系合成油などが挙げられる。合成油の中  
で、含酸素有機化合物としては、分子中にエーテル基、  
ケトン基、エステル基、カーボネート基、ヒドロキシル  
基などを含有する合成油、さらにはこれらの基とともに  
ヘテロ原子(S, P, F, Cl, Si, Nなど)を含有  
する合成油が挙げられ、具体的には①ポリビニルエーテ  
ル、②多価アルコールエステル、③ポリエステル、④ポ  
リオールエステル、⑤カーボネート誘導体、⑥ポリエー  
テルケトン及び⑦フッ素化油、⑧ポリアルキレングリコ  
ールなどである。

【0015】上記含酸素有機化合物については、最後に  
詳細に説明する。炭化水素系合成油としては、例えばポ  
リーオ-オレフィンなどのオレフィン系重合物、アルキ  
ルベンゼン、アルキルナフタレンなどを挙げることができる。  
本発明の冷凍機油組成物においては、基油として  
前記合成油を一種用いても二種以上を組み合わせて用い  
てもよい。含酸素有機化合物が冷媒との相溶性がよく、  
かつ潤滑性能に優れ好適である。特に、ポリビニルエー  
テル、多価アルコールエステルが好適である。

【0016】また、必要に応じて鉱油を混合したものも  
使用でき、鉱油としては、例えばパラフィン系鉱油、ナ  
フテン系鉱油、中間基系鉱油などが挙げられる。次に、  
合成油からなる基油に配合される(A)成分と(B)成  
分について説明する。(A)成分の3~6価の脂肪族多  
価アルコールのエーテル化物は、例えば、下記一般式  
(I-a)~(I-f)で表される。

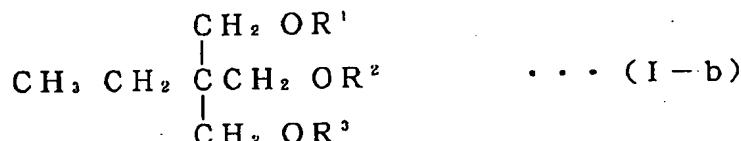
[0017]

\* \* [化1]



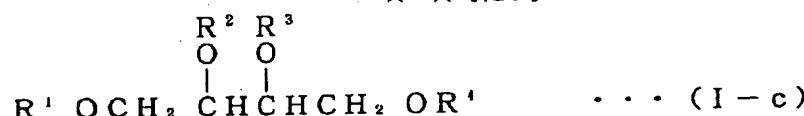
[0018]

\* \* [化2]



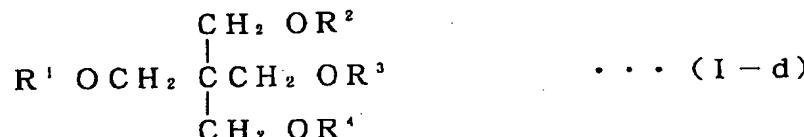
[0019]

★ ★ [化3]



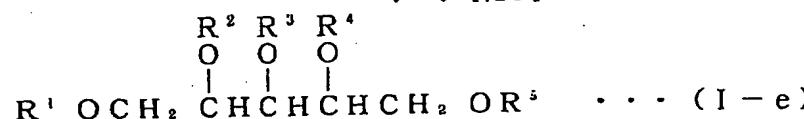
[0020]

☆ ☆ [化4]



[0021]

◆ ◆ [化5]



[0022]

\* \* [化6]



[0023] [式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ水素又は炭素数1～18の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アリル基、アラルキル基を示し、同一でも異なっていてもよい。また、-(R<sup>n</sup>O)-(R<sup>n</sup>)は炭素数2～6のアルキレン基、R<sup>n</sup>は炭素数1～20のアルキル基、アリル基、アラルキル基、nは1～10の正数を示す。]で表されるグリコールエーテル残基を示す。】。

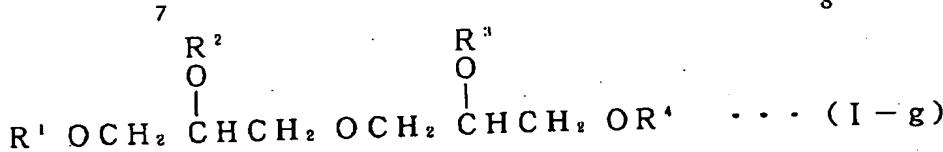
[0024] 3～6価の脂肪族多価アルコールの具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ベンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどを挙げることができる。上記一般式(I-a)～(I-f)において、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニ

ル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペントデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基などを挙げることができる。また、水素の場合、即ち部分エーテル化物も包含する。

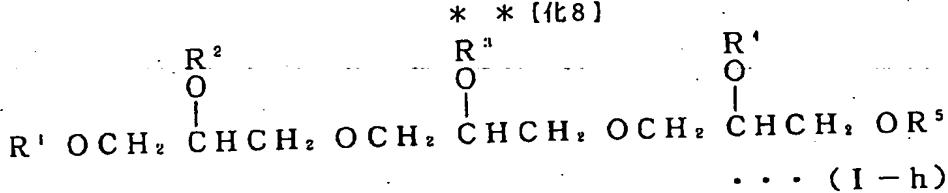
[0025] (B)成分の3～6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物については、例えば、一般式(I-a)に対応するアルコールのエーテル化物は一般式(I-g)と(I-h)で表され、一般式(I-d)に対応するアルコールのエーテル化物は一般式(I-i)と(I-j)で表される。

[0026]

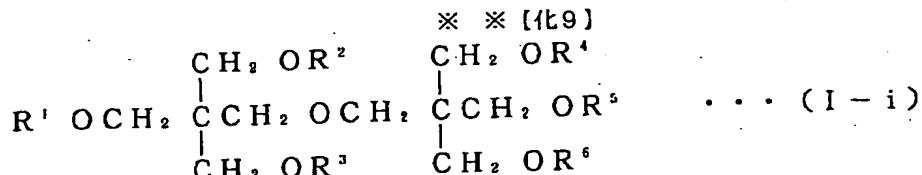
【化7】



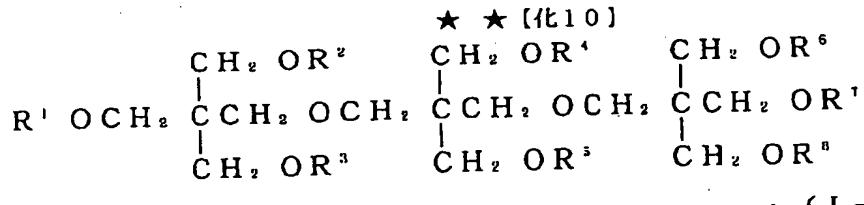
[0027]



[0028]



[0029]



[0030] (式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> は前記R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> に同じ。)。3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物、三分子縮合物の具体例としては、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジベンタエリスリトール、ジソルビトール、トリグリセリン、トリトリメチロールプロパン、トリベンタエリスリトール、トリソルビトールなどを挙げることができる。

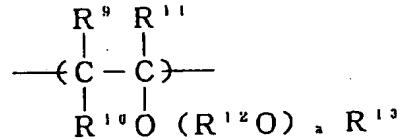
[0031] 前記一般式 (I-a) ~ (I-j) で表される (A), (B) 成分の具体例としては、グリセリンのトリヘキシルエーテル、グリセリンのジメチルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(メチルオキシイソブロビレン)ドデシルトリエーテル、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(フェニルオキシイソブロビレン)ドデシルトリエーテル、トリメチロールプロパンのトリヘキシルエーテル、トリメチロールプロパンのジメチルオクチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソブロビレン)ドデシルトリエーテル、ベンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ベンタエリスリトールのトリメチルオクチルテトラエーテル、ベンタエリスリトールのトリ(メチルオキシイソブロビレン)ドデシルテトラエーテル、ソルビトールのヘキサプロビルエーテル、ソルビトールのテトラメチルオクチルベンタエーテル、ソルビトールのヘキサ(メチルオキシイソブロビレン)エーテル、ジグリセリンのテトラブチルエーテル、ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル、ジグリセリン

30 のトリ(メチルオキシイソブロビレン)ドデシルテトラエーテル、トリグリセリンのペンタエチルエーテル、トリグリセリンのトリメチルジオクチルベンタエーテル、トリグリセリンのテトラ(メチルオキシイソブロビレン)デシルベンタエーテル、ジトリメチロールプロパンのテトラブチルエーテル、ジトリメチロールプロパンのジメチルジオクチルテトラエーテル、ジトリメチロールプロパンのトリ(メチルオキシイソブロビレン)ドデシルテトラエーテル、トリトリメチロールプロパンのベンタエチルエーテル、トリトリメチロールプロパンのトリメチルジオクチルベンタエーテル、トリトリメチロールプロパンのテトラ(メチルオキシイソブロビレン)デシルベンタエーテル、ジベンタエリスリトールのヘキサプロビルエーテル、ジベンタエリスリトールのベンタメチルオクチルヘキサエーテル、ジベンタエリスリトールのヘキサ(メチルオキシイソブロビレン)エーテル、トリベンタエリスリトールのオクタブロビルエーテル、トリベンタエリスリトールのベンタメチルオクチルヘキサエーテル、トリベンタエリスリトールのヘキサ(メチルオキシイソブロビレン)エーテル、ジソルビトールのオクタメチルジオクチルデカエーテル、ジソルビトールのデカ(メチルオキシイソブロビレン)エーテルなど挙げることができる。その中で、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソブロビレン)ドデシルトリエーテル、ベンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ソルビト

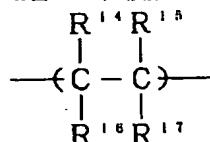
ールのヘキサプロピルエーテル、ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル、トリグリセリンのテトラ(メチルオキシソプロピレン)デシルペニタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテルが好ましい。

【0032】また、(A)、(B)成分の40°Cにおける動粘度は、5~200mm<sup>2</sup>/s、好ましくは10~100mm<sup>2</sup>/sの範囲である。5mm<sup>2</sup>/s未満では、潤滑性の改善効果及びキャビラリ閉塞防止効果が少なく、200mm<sup>2</sup>/sを超えると、冷媒との相溶性(二層分離温度)を低下させるので好ましくない。本発明の冷凍機油組成物においては、前記の(A)、(B)成分一種でも、あるいは二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、その配合量は、組成物全量基準で0.1~30重量%の範囲にあるのが好ましい。この配合量が0.1重量%未満では本発明の目的が充分に發揮されず、30重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する場合がある。さらに好ましい配合量は0.1~15重量%の範囲であり、特に0.5~10重量%の範囲が好適である。

【0033】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの安定剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコーン油、フッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することがで\*



【0036】(式中、R<sup>9</sup>~R<sup>11</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R<sup>12</sup>は炭素数1~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R<sup>13</sup>は炭素数1~20の炭化水素基、aはその平均値が0~10の数を示し、R<sup>9</sup>~R<sup>13</sup>は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてもよく、またR<sup>12</sup>Oが複数ある場合には、複数のR<sup>12</sup>Oは同様)



【0039】(式中、R<sup>14</sup>~R<sup>17</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、またR<sup>14</sup>~R<sup>17</sup>は構

\* きる。

【0034】本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R134a)、ジフルオロメタン(R32)、ペントフルオロエタン(R125)及び1,1,1-トリフルオロエタン(R143a)が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、R32とR125とR134aとの重量比23:25:52の混合物(以下、R407Cと称する。)、重量比25:15:60の混合物、R32とR125との重量比50:50の混合物(以下、R410Aと称する。)、R32とR125との重量比45:55の混合物(以下、R410Bと称する。)、R125とR143aとR134aとの重量比44:52:4の混合物(以下、R404Aと称する。)、R125とR143aとの重量比50:50の混合物(以下、R507と称する。)などが挙げられる。最後に、前述の基油のうち、含酸素有機化合物系の合成油について詳述する。前記①のポリビニルエーテルとしては、例えば一般式(II)

【0035】

【化11】

... (II)

※一でも異なっていてもよい。)

で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物(1)が挙げられる。

【0037】また、上記一般式(II)で表される構成単位と、一般式(III)

【0038】

【化12】

... (III)

成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてもよい。)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル化合物(2)も使用

11

することができる。また、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)とポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物(3)も使用することができる。

【0040】前記一般式(II)における $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を挙げることができる。なお、これらの $R^9 \sim R^{11}$ としては、特に水素原子が好ましい。

【0041】一方、一般式(II)中の $R^{12}$ は、炭素数1~10、好ましくは2~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数1~10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1, 2-ブロビレン基；2-フェニル-1, 2-ブロビレン基；1, 3-ブロビレン基；各種ブチレン基；各種ベンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；ブロビルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などを挙げることができる。これらの中で炭化数2~4の脂肪族基が特に好ましい。

【0042】また、炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1, 1-ビスマトキシメチルエチレン基；1, 2-ビスマトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基；(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基などを好適に挙げることができる。なお、一般式(II)における $a$ は $R^{12}$ の繰り返し数を示し、その平均値が0~10、好ましくは0~5の範囲の数である。 $R^{12}$ が複数

12

ある場合には、複数の $R^{12}$ は同一でも異なっていてよい。

【0043】さらに、一般式(II)における $R^{13}$ は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ブロビルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種ブロビルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルブロビル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを挙げることができる。

【0044】このポリビニルエーテル系化合物(1)は、前記一般式(II)で表される構成単位を有するものであるが、その繰り返し数(重合度)は、所望する動粘度に応じ適宜選択すればよいが、通常は40°Cにおける動粘度が2~200mm<sup>2</sup>/sになるように選択すればよい。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が4.2未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

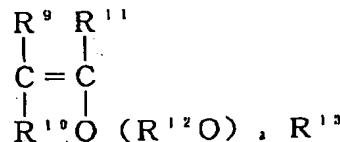
【0045】また、ポリビニルエーテル系化合物(2)は、前記一般式(II)で表される構成単位と前記一般式(III)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであって、該一般式(III)において、 $R^{14} \sim R^{17}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてよい。ここで、炭素数1~20の炭化水素基としては、上記一般式(II)における $R^{13}$ の説明において例示したものと同じものを挙げることができる。なお、 $R^{14} \sim R^{17}$ は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっていてよい。

【0046】該一般式(II)で表される構成単位と一般式(III)で表される構成単位とを有するブロックまたはランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)の重合度は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよいが、通常は温度40°Cにおける動粘度が2~200mm<sup>2</sup>/sになるように選択すればよい。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が4.2未満では、吸湿性が高くなる場合があり、

50 また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合

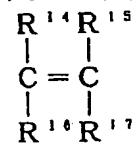
がある。

【0047】さらに、ポリビニルエーテル化合物(3)は、前記ポリビニルエーテル系化合物(1)と前記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるものであるが、その混合割合については特に制限はない。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマー



【0049】(式中、R<sup>9</sup>～R<sup>13</sup>及びaは、前記と同じである。)

で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)、(2)に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル-n-ブロビルエーテル；ビニル-イソプロビルエーテル；ビニル-n-ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル-s ec-ブチルエーテル；ビニル-t er t-ブチルエーテル；ビニル-n-ベンチルエーテル；ビニル-n-ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエーテル；ビニル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1, 4-ジメチル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1, 4, 7-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2, 6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル；ビニル-2, 6, 9-トリオキサ-4-デシルエーテル；1-メトキシプロパン；1-エトキシプロパン；1-n-ブロボキシプロパン；1-イソプロボキシプロパン；1-n-ブトキシプロパン；1-sec-ブトキシプロパン；1-tert-ブトキシプロパン；2-メトキシプロパン；※



【0051】(式中、R<sup>14</sup>～R<sup>17</sup>は前記と同じである。)

で表されるものであり、該モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘブテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換ス

\*一の重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと、対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いることができるビニルエーテル系モノマーは、下記一般式(IV)

【0048】

【化13】

... (IV)

※2-エトキシプロベン；2-n-ブロボキシプロベン；2-イソプロボキシプロベン；2-n-ブトキシプロベン；2-sec-ブトキシプロベン；2-tert-ブトキシプロベン；1-メトキシ-1-ブテン；1-エトキシ-1-ブテン；1-n-ブロボキシ-1-ブテン；1-イソプロボキシ-1-ブテン；1-n-ブトキシ-1-ブテン；1-イソブトキシ-1-ブテン；1-sec-ブトキシ-1-ブテン；1-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-1-ブテン；2-エトキシ-1-ブテン；2-n-ブロボキシ-1-ブテン；2-イソプロボキシ-1-ブテン；2-n-ブトキシ-1-ブテン；2-イソブトキシ-1-ブテン；2-sec-ブトキシ-1-ブテン；2-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-2-ブテン；2-n-ブロボキシ-2-ブテン；2-イソプロボキシ-2-ブテン；2-n-ブトキシ-2-ブテン；2-イソブトキシ-2-ブテン；2-sec-ブトキシ-2-ブテン；2-tert-ブトキシ-2-ブテンなどが挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。また、オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、下記一般式(V)

【0050】

【化14】

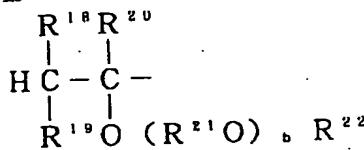
... (V)

チレンなどを挙げることができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式(VI)又は(VII)

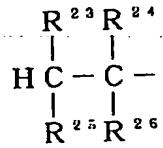
【0052】

【化15】

15

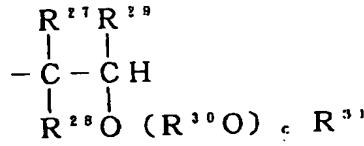


... (VI)

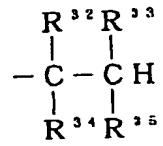


... (VII)

[0053] (式中、 $R^{18} \sim R^{20}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{19} \sim R^{21}$ はたがいに同一でも異なっていてもよく、 $R^{22}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{23} \sim R^{26}$ はたがいに同一でも異なっていてもよい。 $R^{21}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、\*

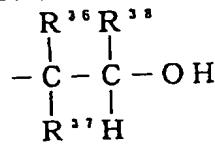


... (VIII)



... (IX)

[0055] (式中、 $R^{27} \sim R^{29}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{27} \sim R^{29}$ はたがいに同一でも異なっていてもよく、 $R^{32} \sim R^{33}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{32} \sim R^{33}$ はたがいに同一でも異なっていてもよい。 $R^{30}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、\* $R^{31}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $c$ はその平均値が※



... (X)

30 値の炭化水素基及び $R^{31}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

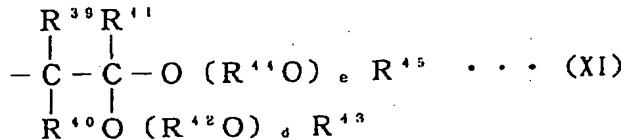
(2) 一般式 (II) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (VI) で表され、かつ残りの末端が一般式 (VIII) で表される構造を有し、一般式 (II) における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 $a$ が0～4の数、 $R^{12}$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^{11}$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

[0058] (3) その一つの末端が一般式 (VI) 又は (VII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (X) で表さ

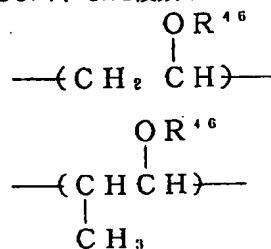
(1) その一つの末端が一般式 (VI) 又は (VII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (VIII) 又は (IX) で表される構造を有し、一般式 (II) における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 $a$ が0～4の数、 $R^{12}$ が炭素数2～4の二

れる構造を有し、一般式(II)における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 $a$ が0~4の数、 $R^{12}$ が炭素数2~4の二価の炭化水素基及び $R^{13}$ が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式(II)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VI)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)で表される構造を有し、一般式(II)における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 $a$ が\*



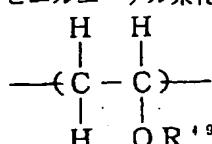
【0060】(式中、 $R^{39} \sim R^{41}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、 $R^{42}$ 及び $R^{43}$ はそれぞれ炭素数2~10の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、 $R^{44}$ 及び $R^{45}$ はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、 $d$ 及び $e$ はそれぞれの平均値が0~10の数を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、また複数の $R^{42}O$ がある※



【0062】(式中、 $R^{46}$ は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300~3000(好ましくは300~200★



【0064】(式中、 $R^{47}$ は炭素数1~3のアルキル基、 $R^{48}$ は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使☆



【0066】(式中、 $R^{49}$ は炭素数1~3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(A)と下記一般式(XVII)

\* 0~4の数、 $R^{12}$ が炭素数2~4の二価の炭化水素基及び $R^{13}$ が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。また、本発明においては、前記一般式(II)で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式(VI)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)

【0059】

【化18】

※る場合には複数の $R^{42}O$ は同一でも異なっていてもよいし、複数の $R^{44}O$ がある場合には複数の $R^{44}O$ は同一でも異なっていてもよい。)で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、特願平8-18837号の明細書に記載されたポリビニルエーテル系化合物も使用できるが、なかでも一般式(XII)又は(XIII)

【0061】

【化19】

... (XII)

... (XIII)

★0) であって、片方の末端が一般式(XIV)又は(XV)

【0063】

【化20】

... (XIV)

... (XV)

☆用することができる。また、下記一般式(XVI)

40 【0065】

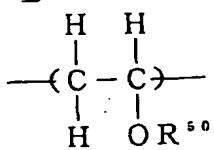
【化21】

... (XVI)

【0067】

【化22】

19



... (XVII)

【0068】(式中、R<sup>10</sup>は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル系化合物〔但し、構成単位(A)のR<sup>10</sup>及び(B)のR<sup>10</sup>は同一ではない〕が好適に使用され、特にR<sup>10</sup>がメチル基又はエチル基、R<sup>10</sup>が炭素数3～6のアルキル基の場合のポリビニルエーテル系化合物場合が好適で、中でもR<sup>10</sup>がエチル基、R<sup>10</sup>がイソブチル基の場合のポリビニルエーテル化合物が最適で、その場合構成単位(A)と構成単位(B)との割合は、モル比で95:5～50:50の範囲が好ましい。

【0069】なお、前記のポリビニルエーテル系化合物については、特開平6-128578号、特開平6-234814号、特開平6-234815号、特開平8-193196号公報の各明細書のそれぞれに詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。該ポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

【0070】重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。ブレンステッド酸類としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、有機金属化合物としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0071】これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、ブロバノール、イソブロバノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、各種ペントノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数1～20の飽和脂肪族アルコール、アリルアルコールなどの炭素数3～10の不飽和脂肪族アルコールなどが挙

げられる。

【0072】ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例え酢酸；プロピオン酸；n-酪酸；イソ酪酸；n-吉草酸；イソ吉草酸；2-メチル酪酸；ビバル酸；n-カブロン酸；2,2-ジメチル酪酸；2-メチル吉草酸；3-メチル吉草酸；4-メチル吉草酸；エナント酸；2-メチルカブロン酸；カブリル酸；2-エチルカブロン酸；2-n-ブロビル吉草酸；n-ノナン酸；3,5,5-トリメチルカブロン酸；カブリル酸；ウンデカン酸などが挙げられる。

【0073】また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0～100°C程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

【0074】ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

【0075】一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エ斯特ルとなる。このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

【0076】一般式(IV)で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、-80～150°Cの間で開始することができ、通常は-80～50°Cの範囲の温度で行うことができる。また、重合反応は反応開始後10秒から10時間程度で終了する。この重合反応における分子量の調節については、上記一般式(IV)で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多

21

くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記ブレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

【0077】この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常の分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(II)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

【0078】本発明に用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素/酸素モル比が4, 2~7, 0の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素/酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素/酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素/酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0079】また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素/酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素/酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0080】さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレ\*



【0083】(式中、R<sup>61</sup>は炭素数1~10のアルキレン基、R<sup>52</sup>は炭素数2~10のアルキレン基又は炭素数4~20のオキサアルキレン基を示す。)で表される構成単位を有し、かつ分子量が300~2, 000である脂肪族ポリエステル誘導体を挙げることができる。

【0084】この一般式(XVIII)中のR<sup>61</sup>は炭素数1~10のアルキレン基を示すが、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、エチルメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、n-ブチルエチレン基、イソブチルエチレン基、1-エチル-2-メチルエチレン基、1-エチル-1-メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ベン

\* フィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素/酸素モル比より炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

【0081】前記②の多価アルコールエステルとしては、2~6価の多価アルコールと炭素数2~18の1価脂肪酸の1種類又は2種類以上のエステル化物が挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチルロールプロパン、ペンタエリスリトール、エリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどを挙げることができる。炭素数2~18の脂肪酸としては、直鎖状、分岐鎖状でもよく、また、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸でもよい。具体的には、酢酸、ブロピオン酸、イソブロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ベンタン酸、イソベンタン酸、ヘキサン酸、イソヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、イソオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などを挙げができる。さらに、粘度を調節するために1価脂肪酸とともにコハク酸、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸、マレイン酸などの多塩基酸を使用してもよい。上記多価アルコールエステルのは、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよいが、通常は温度40°Cにおける動粘度が2~500 mm<sup>2</sup>/sになるように選択すればよい。前記③のポリエステルとしては、例えば一般式(XVIII)

【0082】

【化23】

··· (XVIII)

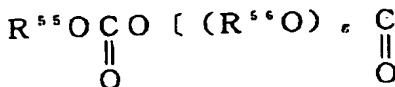
タメチレン基などを挙げることができが、好ましくは炭素数6以下のアルキレン基である。また、R<sup>52</sup>は炭素数2~10のアルキレン基又は炭素数4~20のオキサアルキレン基を示す。アルキレン基は、具体的にはR<sup>61</sup>の具体例(但し、メチレン基を除く)と同様であり、好ましくは炭素数2~6のアルキレン基であり、オキサアルキレン基は具体的には、3-オキサ-1, 5-ペニチレン基；3, 6-ジオキサ-1, 8-オクチレン基；3, 6, 9-トリオキサ-1, 11-ウンデシレン基；3-オキサ-1, 4-ジメチル-1, 5-ペニチレン基；3, 6-ジオキサ-1, 4, 7-トリメチル-1, 5-オクチレン基；3, 6, 9-トリオキサ-1, 4,

23

7, 10-テトラメチル-1, 11-ウンデシレン基;  
 3-オキサ-1, 4-ジエチル-1, 5-ベンチレン  
 基; 3, 6-ジオキサ-1, 4, 7-トリエチル-1,  
 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサ-1, 4,  
 7, 10-テトラエチル-1, 11-ウンデシレン基;  
 3-オキサ-1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 5-  
 ベンチレン基; 3, 6-ジオキサ-1, 1, 4, 4,  
 7, 7-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3,  
 6, 9-トリオキサ-1, 1, 4, 4, 7, 7, 10,  
 10-オクタメチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-  
 オキサ-1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 5-ベン  
 チレン基; 3, 6-ジオキサ-1, 2, 4, 5, 7, 8  
 -ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-  
 トリオキサ-1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11-オ  
 クタメチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-オキサ-  
 1-メチル-1, 5-ベンチレン基; 3-オキサ-1-  
 エチル-1, 5-ベンチレン基; 3-オキサ-1-  
 ジメチル-1, 5-ベンチレン基; 3-オキサ-1-メ  
 チル-4-エチル-1, 5-ベンチレン基; 4-オキサ-  
 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1, 7-ヘプチレン  
 基; 4, 8-ジオキサ-2, 2, 6, 6, 10, 10-  
 ヘキサメチル-1, 11-ウンデシレン基などを挙げる  
 ことができる。なお、R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>は構成単位毎に同じで  
 も異なっていてもよい。

【0085】さらに、上記一般式(XVIII)で表される脂肪族ポリエステル誘導体は、分子量(GPCによる測定値)が300～2,000であることが望ましい。ここで分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎ、また2,000を超えるものではワックス状となり、いずれも冷凍機油として好ましくない。このようなポリエステルについては、国際公開公報WO91/07479号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができます。

[0086] 前記④のポリオールエステルとしては、少\*



〔0090〕(式中、R<sup>55</sup>及びR<sup>57</sup>は、それぞれ炭素数30以下の炭化水素基又は炭素数2~30のエーテル結合を有する炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R<sup>56</sup>は炭素数2~24のアルキレン基、gは1~100の整数、hは1~10の整数を示す。)で表されるポリカーボネットを挙げることができる。

〔0091〕上記一般式 (XXI)において、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、それぞれ炭素数30以下の炭化水素基又は炭素数2~30のエーテル結合を有する炭化水素基であって、炭素数30以下の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプ

\* なくとも 2 個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルが挙げられ、例えば一般式 (XIX)

$$R^{11} [OCOR^{11}], \quad \dots \quad (XIX)$$

(式中、 $R^{11}$  は炭化水素基、 $R^{11}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、 $f$  は 2 ~ 6 の整数を示し、複数の  $-OCOR^{11}$  は同一でも異なっていてもよい。) で表されるものを用いることができる。

〔0087〕上記一般式(XIX)において、R<sup>11</sup>は炭化水素基を示し、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数2～10のアルキル基である。R<sup>12</sup>は水素原子又は炭素数1～22の炭化水素基であり、好ましくは炭素数2～16のアルキル基である。上記一般式(XIX)で表されるポリオールエステルは、一般式(XX)  
R<sup>11</sup>(OH)<sub>n</sub>-O-R<sup>12</sup>-O-R<sup>11</sup>(OH)<sub>m</sub>

(或も、R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>は前記上図に示す)

（式中、 $R$ …及び $\theta$ は前記と同じである。）

で表される多価アルコールと、一般式 ( $M_{n-1}H$ )

(或も、R'COOHは前記上同にである)を毒

(式中、R' は前記と同じである。) で表されるカルボン酸又はそのエステルや酸ハライドなどの反応性誘導体とを反応させることにより得ることができる。

〔0088〕上記一般式(XX)で表される多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオベンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール、ソルビトールなどを挙げることができる。一方、(XXI)で表されるカルボン酸としては、例えばプロピオン酸、酪酸、ビバリン酸、吉草酸、カブロン酸、ヘプタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキシル酸、カブリル酸、テカン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、バルミチン酸などを挙げることができる。前記⑤の

[0089]

[化24]

チル基、各種オクチル基；各種ノニル基；各種デシル基；各種ウンデシル基；各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペントデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などの脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などの芳香族炭化水素基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、スチリル基、シンナミル基などの芳香脂肪族炭化水素基など

を挙げることができる。

【0092】また、炭素数2～30のエーテル結合を有する炭化水素基としては、例えば一般式(XXIII) - (R<sup>60</sup>-O), - R<sup>61</sup> ··· (XXIII)

(式中、R<sup>60</sup>は炭素数2又は3のアルキレン基(エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基)、R<sup>61</sup>は炭素数2～8以下の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基(R<sup>62</sup>及びR<sup>63</sup>の具体例で挙げた基と同様のもの)、iは1～20の整数を示す。)で表されるグリコールエーテル基、具体的にはエチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル基、トリエチレングリコールモノエチルエーテル基、プロピレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノブチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル基などを挙げることができる。R<sup>60</sup>及びR<sup>61</sup>については、これらの中では、n-ブチル基；イソブチル基；イソアミル基；シクロヘキシル基；イソヘプチル基；3-メチルヘキシル基；1,3-ジメチルブチル基；ヘキシル基；オクチル基；2-エチルヘキシル基などのアルキル基、エチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノメチルエーテル基、トリエチレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノブチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル基などのアルキレングリコールモノアルキルエー

\*

(式中、R<sup>60</sup>及びR<sup>61</sup>は、それぞれ炭素数1～20の脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R<sup>62</sup>及びR<sup>63</sup>は、それぞれエチレン基又はイソプロピレン基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、j及びkは、それぞれ1～100の数を示す。)で表されるグリコールエーテルカーボネットを使用することができます。

【0097】上記一般式(XXIV)において、R<sup>60</sup>及びR<sup>61</sup>における脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基；各種ノニル基；各種デシル基；各種ウンデシル基；各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペントデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などを挙げることができる。脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシ

\* テル基などが好ましい。

【0093】また、上記一般式(XXII)において、R<sup>66</sup>は炭素数2～24のアルキレン基であり、具体例としてはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、アミレン基、メチルアミレン基、エチルアミレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、エチルヘキシレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基などを挙げができる。R<sup>66</sup>Oが複数ある場合は、複数のR<sup>66</sup>は同一でも異なっていてもよい。

【0094】この一般式(XXII)で表されるポリカーボネットは、分子量(重量平均分子量)が300～3,000、好ましくは400～1,500のものが好適である。分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎて潤滑油として不適当であり、逆に3,000を超えるものでは、ワックス状となり潤滑油としての使用が困難となり好ましくない。

【0095】このポリカーボネットは、各種の方法により製造することができるが、通常は炭酸ジエステルあるいはホスゲンなどの炭酸エステル形成性誘導体と脂肪族二価アルコールを原料として製造される。これらを用いてポリカーボネットを製造するには、通常のポリカーボネットの製造法に従えばよく、一般にはエステル交換法やホスゲン法によればよい。

【0096】上記ポリカーボネットは特開平3-217495号公報に詳細に記載されるものをいずれも使用することができます。さらに、カーボネット誘導体として、一般式(XXIV)

(OR<sup>64</sup>)<sub>n</sub> - O - R<sup>65</sup> ··· (XXIV)

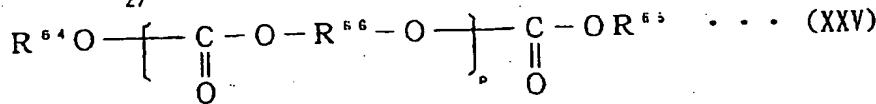
クロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基などを挙げることができます。芳香族炭化水素の具体例としては、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などを挙げることができます。芳香脂肪族炭化水素基の具体例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、スチリル基、シンナミル基などを挙げることができます。

【0098】上記一般式(XXIV)で表されるグリコールエーテルカーボネットは、例えばポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを、比較的低沸点のアルコールの炭酸エステルの過剰存在下でエステル交換させることによって製造することができる。上記のグリコールエーテルカーボネットについては、特開平3-149295号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができます。さらに、カーボネット誘導体として、一般式(XXV)

【0099】

【化25】

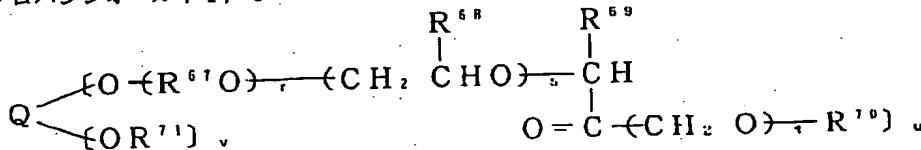
27



【0100】(式中、 $\text{R}^{64}$ 及び $\text{R}^{65}$ は、それぞれ炭素数1~15のアルキル基又は炭素数2~12の1価のアルコール残基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、 $\text{R}^{66}$ は炭素数2~12のアルキレン基を示し、 $p$ は0~30の整数を示す。)で表される炭酸エステルを使用することもできる。

【0101】上記一般式(XXV)において、 $\text{R}^{64}$ 及び $\text{R}^{65}$ は、それぞれ炭素数1~15、好ましくは炭素数2~9のアルキル基又は炭素数2~12、好ましくは2~9の1価アルコール残基を示し、 $\text{R}^{66}$ は炭素数2~12、好ましくは2~9のアルキレン基を示し、 $p$ は0~30、好ましくは1~30の整数を示す。上記条件を満たさない炭酸エステルを使用すると、冷媒との相溶性などの各種性能が劣るため好ましくない。 $\text{R}^{64}$ 及び $\text{R}^{65}$ における炭素数1~15のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペントデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソベンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラドシル基、イソペンタデシル基などを挙げることができる。

【0102】また、炭素数2~12の2価のアルコール残基としては、具体的には、エチレングリコール；1, 3-ブロバンジオール；ブロビレングリコール；1, 4-ブタンジオール；1, 2-ブタンジオール；8-メチル-1, 3-ブロバンジオール；1, 5-ペンタンジオ\*



【0106】(式中、Qは1~8価のアルコール残基、 $\text{R}^{67}$ は炭素数2~4のアルキレン基、 $\text{R}^{68}$ はメチル基又はエチル基、 $\text{R}^{69}$ 及び $\text{R}^{70}$ は、それぞれ水素原子、炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、 $\text{R}^{70}$ は炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、 $r$ 及び $s$ は0~30の数、 $u$ は1~8の数、 $v$ は0~7の数、かつ $u+v$ は1~8を満たし、 $t$ は0又は1を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0107】上記一般式(XXVI)において、Qは1~8

\*一ル；ネオペンチレングリコール；1, 6-ヘキサンジオール；2-エチル-2-メチル-1, 3-ブロバンジオール；1, 7-ヘプタンジオール；2-メチル-2-ブロビル-1, 3-ブロバンジオール；2, 2-ジエチル-1, 3-ブロバンジオール；1, 8-オクタンジオール；1, 9-ノナンジオール；1, 10-デカンジオール；1, 11-ウンデカンジオール；1, 12-ドデカンジオールなどの残基を挙げることができる。

【0103】さらに、 $\text{R}^{66}$ で表される炭素数2~12のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基；トリメチレン基；プロピレン基；テトラメチレン基；ブチレン基；2-メチルトリメチレン基；ベンタメチレン基；2, 2-ジメチルトリメチレン基；ヘキサメチレン基；2-エチル-2-メチルトリメチレン基；ヘプタメチレン基；2-メチル-2-ブロビルトリメチレン基；2, 2-ジエチルトリメチレン基；オクタメチレン基；ノナメチレン基；デカメチレン基；ウンデカメチレン基；ドデカメチレン基などの直鎖構造や分岐構造を有するものを挙げることができる。

【0104】上記炭酸エステルの分子量は特に限定されるものでないが、圧縮機の密封性をより向上させるなどの点から、数平均分子量が200~3, 000のものが好適に使用され、数平均分子量が300~2, 000のものがより好適に使用される。上記炭酸エステルについては、特開平4-63893号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。前記⑥のボリエーテルケトンとしては、例えば一般式(XXVI)

【0105】

【化26】

40 価のアルコール残基であり、Qを残基とするアルコールとしては、1価アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、直鎖又は分岐のブロピルアルコール、直鎖または分岐のブチルアルコール、直鎖又は分岐のベンチルアルコール、直鎖又は分岐のヘキシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプチルアルコール、直鎖又は分岐のオクチルアルコール、直鎖又は分岐のノニルアルコール、直鎖又は分岐のデシルアルコール、直鎖又は分岐のウンデシルアルコール、直鎖又は分岐のドデシルアルコール、直鎖又は分岐のトリデシルアルコール、直鎖又は分岐のテトラデシルアルコール、直鎖又は分岐の

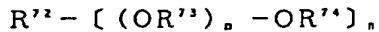
ペントデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘキサデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプタデシルアルコール、直鎖又は分岐のオクタデシルアルコール、直鎖又は分岐のノナデシルアルコール、直鎖又は分岐のエイコシルアルコールなどの脂肪族1価アルコール；フェノール、メチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ナフトールなどの芳香族アルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどの芳香脂肪族アルコール；及びこれらの部分エーテル化物などを、2価アルコールとして、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオベンチレングリコール、テトラメチレングリコールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、カテコール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェニルジオールなどの芳香族アルコール、及びこれらの部分エーテル化物などを、3価アルコールとして、例えばグリセリン；トリメチロールプロパン；トリメチロールエタン；トリメチロールブタン；1, 3, 5-ベンタントリオールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、ピロガロール、メチルピロガロール、5-s e c -ブチルピロガロールなどの芳香族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを、4価～8価のアルコールとして、例えばペントエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、トリグリセリン、ソルビトール、ジベンタエリスリトール、テトラグリセリン、ベンタグリセリン、ヘキサグリセリン、トリベンタエリスリトールなどの脂肪族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを挙げることができる。

【0108】また、上記一般式(XXVI)において、R<sup>67</sup>で示される炭素数2～4のアルキレン基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、具体例としては、エチレン基；プロピレン基；エチルエチレン基；1, 1-ジメチルエチレン基；1, 2-ジメチルエチレン基などを挙げることができる。また、R<sup>69</sup>～R<sup>71</sup>で示される炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基；エチル基；プロピル基；ブチル基；ベンチル基；ヘプチル基；オクチル基；ノニル基；デシル基；ウンデシル基；ラウリル基；ミリスチル基；バルミチル基；ステアリル基などの直鎖アルキル基、イ\*



(式中、wは1～4の整数を示し、n及びmは前記と同じである。)で表される化合物を挙げることができる。

【0112】上記一般式(XXVII)で表されるアルカンは直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、その具体例としては、n-オクタン；n-デカン；n-ドデカン；シクロオクタン；シクロドデカン；2, 2, 4-トリメチルペンタンなどを挙げることができ、一方、一※



(式中、R<sup>72</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、R<sup>73</sup>は炭素数

\* ソプロビル基；イソブチル基；イソアミル基；2-エチルヘキシリ基；イソステアリル基；2-ヘプチルウンデシル基などの分岐鎖アルキル基、フェニル基；メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを挙げができる。

【0109】一般式(XXVI)において、r及びsは0～30の数を示し、r, sが30を超えると分子内におけるエーテル基の寄与が増し、冷媒との相溶性、電気絶縁性、吸湿性の面で好ましくない。また、uは1～8の

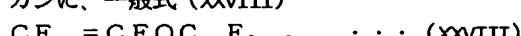
10 数、vは0～7の数であって、u+vは1～8の関係を満たし、これらの数は平均値を示し、整数には限られない。tは0又は1である。また、r×u個のR<sup>67</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、s×u個のR<sup>69</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。uが2以上の場合、u個のr, s, t, R<sup>69</sup>及びR<sup>71</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、さらにvが2以上の場合、v個のR<sup>72</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

【0110】上記一般式(XXVI)で表されるポリエーテルケトンを製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、二級のアルキルオキシアルコールを次亜塩素酸塩と酢酸によって酸化する方法(特開平4-126716号公報)、あるいは水酸化ジルコニウムとケトンを用いて酸化する方法(特開平3-167149号公報)を用いることができる。

【0111】前記①のフッ素化油としては、例えばフッ化シリコーン油、バーフルオロポリエーテル、アルカンとバーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物などを挙げることができる。アルカンとバーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物の例としては、一般式(XXVII)



(式中、nは6～20の整数を示す。)で表されるアルカンに、一般式(XXVIII)



(式中、mは1～4の整数を示す。)で表されるバーフルオロアルキルビニルエーテルを反応させて得られる一般式(XXIX)

40※般式(XXVIII)で表されるバーフルオロアルキルビニルエーテルの具体例としては、バーフルオロメチルビニルエーテル、バーフルオロエチルビニルエーテル、バーフルオロn-ブロピルビニルエーテル、バーフルオロn-ブチルビニルエーテルなどを挙げることができる。前記④のポリアルキレングリコールとしては、下記の一般式(XXX)



2～4のアルキレン基、R<sup>71</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、nは1～6の整数、mはm×nの平均値が6～80となる数を

示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0113】上記一般式(XXX)において、R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、各種ブチル基、各種ベンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

【0114】また、R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1~9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

【0115】R<sup>12</sup>及びR<sup>14</sup>が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、R<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>はたがいに同一でも異なっていてもよい。さらにnが2以上の場合には、1分子中の複数のR<sup>14</sup>は同一でも異なっていてもよい。R<sup>12</sup>が結合部位2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものでも環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロベンチレン基、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。また、結合部位3~6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

【0116】この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2~6である。前記一般式(XXX)中のR<sup>12</sup>は炭素数2~4のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシャルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基を挙げができる。1分子中のオキシャルキレン基は同一であってもよいし、2個以上のオキシャルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、特にオキシャルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものが好適である。なお、2個以上のオキシャルキレン基が含まれる場合はランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

【0117】前記一般式(XXX)中のnは1~6の整数で、R<sup>12</sup>の結合部位の数に応じて定められる。例えばR<sup>12</sup>がアルキル基やアシル基の場合、nは1であり、R<sup>12</sup>が結合部位2, 3, 4, 5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、nはそれぞれ2, 3, 4, 5及び6となる。また、mはm×nの平均値が6~80となる数であり、m×nの平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない場合がある。

【0118】前記一般式(XXX)で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下する場合がある。

【0119】一般式(XXX)で表されるポリアルキレングリコールとしては、ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル及びポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性及び効果の点で好適である。なお、上記一般式(XXX)で表されるポリアルキレングリコールについては、特開平2-305893号公報に詳細に掲載されたものをいずれも使用することができる。

#### 【0120】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定するものではない。

#### 30 実施例1~20及び参考例1, 2

第1表に示す種類の基油に、第1表に示す種類の添加剤を、組成物全重量に基づき第1表に示す量を配合し、冷凍機油組成物を調製した。この組成物について、シールドチューブ試験、摩耗試験及び実機試験後のキャビラリー閉塞性評価試験を以下に示す要領で行い、性能を評価した。その結果を第2表に示す。

#### (1) シールドチューブ試験

ガラス管に触媒Fe/Cu/A1を入れ、R410A/試料の油/水=1g/4g/2.000wtppmの割合で充填し、封管した。175°Cで10日間保持した後、紫外観、触媒外観、全酸価の増加量及びスラッジ有無を求めた。

#### (2) 摩耗試験

密閉のブロックオントリング試験機用い、ブロック/リング材料をA4032/SUJ2とした。ブロック/リングをセットし、試験容器内に試料の油100g及びR410Aを10g充填した後、0.3MPa加圧下、回転数500rpm、油温50°C、荷重80kg、試験時間60分の条件で摩耗試験を行い、ブロック摩耗巾を測定した。

## (3) 実機試験

防錆油（オイルコートZ5；出光興産（株）製）1重量%を添加した各冷凍機油組成物について、パッケージエアコン用スクロール圧縮機の耐久試験機にて6カ月間の\*

第1表

		基油	添加剤 (wt %)			基油	添加剤 (wt %)
実施例1	1	A1 (5)		実施例12	2	A2 (10)	
実施例2	1	A1 (10)		実施例13	2	A6 (10)	
実施例3	1	A1 (20)		実施例14	2	A7 (10)	
実施例4	1	A2 (10)		実施例15	3	A3 (10)	
実施例5	1	A3 (10)		実施例16	3	A4 (10)	
実施例6	1	A4 (10)		実施例17	4	A5 (10)	
実施例7	1	A5 (10)		実施例18	4	A8 (10)	
実施例8	1	A6 (10)		実施例19	5	A1 (30)	
実施例9	1	A7 (10)		実施例20	6	A2 (30)	
実施例10	1	A8 (10)		参考例1	5	—	
実施例11	2	A1 (10)		参考例2	6	—	

\* 耐久試験を行い、キャビラリの圧損（%：新品対比）を測定した。

【0121】

【表1】

## 【0122】〔注〕

## ・基油の種類

1：ポリビニルエチルエーテル（A）・ポリビニルイソブチルエーテル（B）ランダム共重合体、A単位/B単位（モル比）=9/1

動粘度6.8 mm<sup>2</sup>/s (40°C), 数平均分子量720

2：ポリビニルエチルエーテル（A）・ポリビニルイソブチルエーテル（B）ランダム共重合体、A単位/B単位（モル比）=5/5

動粘度3.2 mm<sup>2</sup>/s (40°C), 数平均分子量430

3：ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル  
動粘度4.1 mm<sup>2</sup>/s (40°C), 数平均分子量105

0

4：ポリオキシプロピレン（A）・ポリオキシエチレン（B）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体、A単位/B単位（モル比）=9/1

動粘度5.6 mm<sup>2</sup>/s (40°C), 数平均分子量100

0

5：トリメチロールプロパンの3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸トリエステル

動粘度5.6 mm<sup>2</sup>/s (40°C), 数平均分子量542

6：トリメチロールプロパンとアジピン酸のコンプレックスエステル

動粘度6.8 mm<sup>2</sup>/s (40°C), 数平均分子量820

## 【0123】・添加剤の種類

A1：ソルビトールのヘキサン-ブロビルエーテル  
動粘度3.2 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

A2：ベンタエリスリトールのテトラn-ヘキシルエーテル  
動粘度3.8 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

30 A3：グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル

動粘度2.5 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

A4：トリメチロールプロパンのジ（メチルオキシイソブロビレン）デシルトリエーテル、動粘度3.3 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

A5：ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル  
動粘度3.0 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

40 A6：トリグリセリンのテトラ（メチルオキシイソブロビレン）デシルベンタエーテル、動粘度6.0 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

A7：ジベンタエリスリトールのヘキサブロビルエーテル  
動粘度4.3 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

A8：トリベンタエリスリトールのベンタメチルオクチルヘキサエーテル  
動粘度5.6 mm<sup>2</sup>/s (40°C)

【0124】

【表2】

第2表-1

	冷凍機油組成物評価					
	シールドチューブ試験				摩耗巾 (mm)	実機試験 キャビラリ 圧損 (%)
	油外観	触媒外観	全酸価*	スラッジ有無		
実施例1	良好	良好	0.03>	無	1.6	9
実施例2	良好	良好	0.03>	無	1.5	7
実施例3	良好	良好	0.03>	無	1.2	5
実施例4	良好	良好	0.03>	無	1.5	8
実施例5	良好	良好	0.03>	無	1.0	6
実施例6	良好	良好	0.03>	無	1.0	6
実施例7	良好	良好	0.03>	無	0.9	7
実施例8	良好	良好	0.03>	無	1.1	8
実施例9	良好	良好	0.03>	無	1.4	9
実施例10	良好	良好	0.03>	無	1.2	8
実施例11	良好	良好	0.03>	無	1.5	8

\* \* 【表3】

第2表-2

	冷凍機油組成物評価					
	シールドチューブ試験				摩耗巾 (mm)	実機試験 キャビラリ 圧損 (%)
	油外観	触媒外観	全酸価*	スラッジ有無		
実施例12	良好	良好	0.03>	無	1.5	9
実施例13	良好	良好	0.03>	無	1.1	8
実施例14	良好	良好	0.03>	無	1.3	9
実施例15	良好	良好	0.03>	無	0.9	8
実施例16	良好	良好	0.03>	無	0.9	9
実施例17	良好	良好	0.03>	無	1.1	8
実施例18	良好	良好	0.03>	無	1.3	9
実施例19	黄色	Fe微黒	0.35	無	2.5	17
実施例20	黄色	Fe微黒	0.58	無	2.8	24
参考例1	褐色	Fe 黒	1.5	有	3.9	100閉塞
参考例2	褐色	Fe 黒	1.5	有	4.2	100閉塞

\*全酸価の増加量 mgKOH/g

## 【0126】

【発明の効果】本発明の冷凍機油組成物は、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鋼材との間の潤滑油性向上させ、摩耗を抑えることができ、かつキャビラ

リ管が閉塞しにくく、環境汚染をもたらさない冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適である。

【0127】したがって、本発明の冷凍機油組成物は、カーエアコン、ルームエアコン、冷蔵庫などに使用する

(20)

37

際に特に効果的であり、その工業的利用価値は極めて高  
いものである。

特開平10-265790

38